

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345304

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B08B 3/02
B08B 3/08

(21)Application number : 2000-190223

(71)Applicant : PYUAREKKUSU:KK
UMS:KK
NOMURA MICRO SCI CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

(72)Inventor : MURAOKA HISASHI

(30)Priority

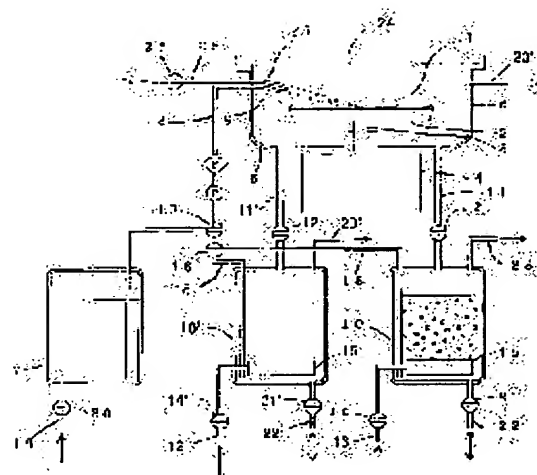
Priority number : 2000089741 Priority date : 28.03.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REMOVING DEPOSITIONS ON SURFACE OF SUBSTRATE FOR ELECTRONIC INDUSTRY AND REMOVING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such a technology for removing depositions on the substrate for electronic industry, which can reproduce a cleaning liquid which is once used for cleaning, through a treating method using an ozone having substantially less change in concentration, and which can remove ultra-fine particles without giving chemical damages to a filter for removing fine particles or a liquid feed pump and reuse the cleaning liquid.

SOLUTION: This method for cleaning the surface of a substrate for electronic industry is used to clean the surface of the substrate for electronic industry and to remove depositions on its surface, and it includes the following steps: (a) a step to supply as a cleaning liquid containing at least one kind of acid of 70 wt.% or more that is selected from an acetic acid and a propionic acid and to remove depositions on the surface of the substrate; (b) a step to move the cleaning liquid once used in the step (a) to an ozone dissolving container and aerate a gas containing an ozone of 150 mg/liter or more to the cleaning liquid in the container so as to dissolve organic substances in the liquid; and (c) a step to aerate a gas containing no ozone to the ozone-aerated liquid in order to remove the ozone in the liquid for reproduction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-345304
(P2001-345304A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 8	H 0 1 L 21/304	6 4 8 F 3 B 2 0 1
			6 4 8 K
	6 4 3		6 4 8 L
	6 4 7		6 4 3 A
			6 4 7 A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-190223 (P2000-190223)
(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)
(31) 優先権主張番号 特願2000-89741 (P2000-89741)
(32) 優先日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390039619
株式会社ビューアレックス
神奈川県横浜市港北区新羽町735番地
(71) 出願人 591283686
有限会社ユーエムエス
神奈川県横浜市緑区美しが丘3-15-2
(71) 出願人 000245531
野村マイクロ・サイエンス株式会社
神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号
(74) 代理人 100084308
弁理士 岩見谷 周志

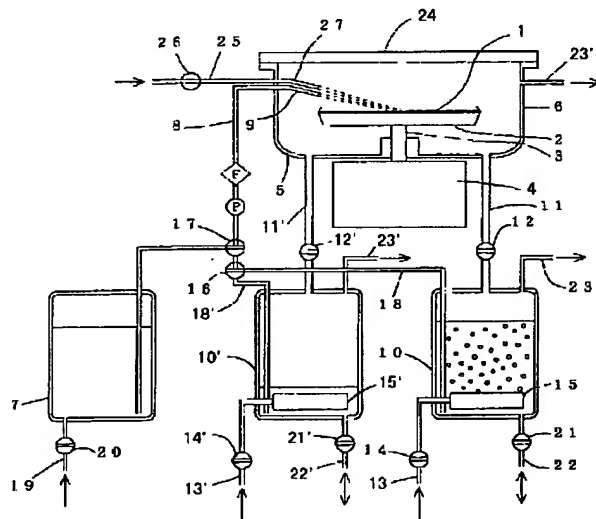
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子工業用基板表面の付着物の除去方法及び除去装置

(57) 【要約】

【課題】 電子工業用基板表面の付着物の除去に当り、洗浄を終えた洗浄液を実質的に濃度変化の少ないオゾンを利用する処理方法で再生し、かつ微粒子除去用フィルターや送液ポンプに化学的損傷を与えずに超微粒子を除いて再利用できる技術を提供する。

【解決手段】 電子工業用基板表面を洗浄液で洗浄して表面付着物を除去するにあたり、(a) 該洗浄液として、酢酸およびプロピオン酸から選ばれる少なくとも一種酸を成分として70重量%以上含有する液を、前記基板表面に供給して前記表面付着物を除去し、(b) (a)段階を経た洗浄済み洗浄液をオゾン分解容器に移し、該容器内で洗浄済み洗浄液に、オゾンをも150mg/リットル以上含むガスを通気して該液中の有機物を分解し、(c) 次に、オゾンを通気した液にオゾンを含まないガスを通気して該液中のオゾンを除去して再生する段階を有することを特徴とする電子工業用基板表面の洗浄方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子工業用基板表面を洗浄液で洗浄して表面付着物を除去するにあたり、

(a) 該洗浄液として、酢酸およびプロピオン酸から選ばれる少なくとも一種の酸を成分として70重量%以上含む液を、前記基板表面に供給して前記表面付着物を除去し、

(b) (a)段階を経た洗浄済み洗浄液をオゾン分解容器に移し、該容器内で洗浄済み洗浄液に、オゾンを150mg/リットル以上含むガスを通気して該液中の有機物を分解し、

(c) 次に、オゾンを通気した液にオゾンを含まないガスを通気して該液中のオゾンを除去して再生する段階を有することを特徴とする電子工業用基板表面の洗浄方法。

【請求項2】 洗浄液中の酢酸及びプロピオン酸以外の成分が、水、無機酸、または無機酸と水であることを特徴とする請求項1の電子工業用基板表面の洗浄方法。

【請求項3】 前記(c)段階で再生された洗浄液を前記(a)段階における洗浄液として再使用に供することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記(a)段階において、前記洗浄液を前記基板表面に供給すると同時に、オゾンを150mg/リットル以上400mg/リットル以下の濃度で含むガスを前記基板表面に供給することを特徴とする請求項1または3に記載の方法。

【請求項5】 前記洗浄液の基板表面への供給と、前記オゾン含有ガスの基板表面への供給とが、別々のノズルを経由して行われる請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記洗浄液の流れと前記オゾン含有ガスの流れとを合流させ、洗浄液とオゾン含有ガスとを1つのノズルから前記基板表面に供給することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項7】 前記(a)段階において、前記洗浄液が、ノズルに直結する容器内で前記の酸を含む液にオゾンガスを通気してオゾンを溶解したものであり、該洗浄液を該ノズルから前記基板表面に供給することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】 (A) 電子工業用被洗浄基板を支持し、スピンドル回転させる手段と、(B) 前記基板の表面に向け、酢酸およびプロピオン酸から選ばれる少なくとも一種の酸を主成分とする洗浄液と、オゾン含有ガスとを同一のノズルまたは別々のノズルから供給する供給手段と、(C) 前記供給手段に新しい洗浄液を供給する手段と、(D) 前記洗浄液と前記基板との接触により基板表面から除去された付着物を含む処理済洗浄液を受け取り、オゾン含有ガス通気手段を有するオゾン分解容器と、を備えることを特徴とする電子工業用基板表面の付着物を除去する装置。

【請求項9】 前記(B)の供給手段が、外部に対して閉じ

ている洗浄液を収容する容器と、一端が該容器の壁を貫いて容器内に挿入された洗浄液供給管と、一端が該容器の壁を貫いて容器内の底近くまで挿入され、その先端部にオゾン発生器を備えたオゾン供給管と、一端が該容器の壁を貫いて容器内の底近くまで挿入され、他端が前記基板に向けてオゾンを飽和した前記洗浄液を放出するノズルに連なっている配管と、前記容器を周囲の環境に開放したり該環境から遮断したり自在に行うことができる開放・遮断機構とを備えてなり、

前記開放・遮断機構を開放状態として容器内に供給された洗浄液にオゾン発生器によりバブリングしてオゾンで飽和させ、次に前記開放・遮断機構を遮断状態とすることにより容器内圧を高め、オゾン飽和洗浄液が前記ノズルに連なる配管から容器外へ排出され該ノズルを介して基板表面にオゾン飽和洗浄液を供給するようにしていることを特徴とする請求項8に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子デバイス用基板上に付着する有機物等の除去が必要な場合の清浄化方法に関するものである。具体的には本発明は、特に半導体用ウェーハまたは液晶用基板などの加工に際して使用するフォトリソの除去に関するものである。さらに本発明はこれら基板上の有機汚染、金属汚染並びに微粒子の除去にも関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化膜やポリシリコン膜上の微細加工に使用したフォトリソの除去に関しては、通常硫酸（3容または4容）：過酸化水素（1容）の混合液（ピラニアと呼ばれる）で110～140℃に加熱して10～20分浸漬する方法が使われている。レジストマスクで高濃度のイオン注入を行うような場合にはレジストが変質してピラニア処理では除去できなくなるので、プラズマ励起酸素によるアッシングが広く使われている。しかし全部のフォトリソをアッシングすると、ウェーハ表面にレジスト由来の微量金属が残り、かつ高エネルギーのプラズマの為にウェーハ表面にデバイスにとって有害な損傷が生じる。そこでレジスト膜を残してアッシングし、その後はピラニア処理でレジストを除去することが行われている。

【0003】ピラニア処理は大量の硫酸を工場から排出して、環境上の問題が大きいので、最近オゾン水によるレジスト除去法が登場した。オゾンは低温ほど水への溶解度が増し、約5℃の超純水ではオゾンの溶解量は70～100ppmに達する。このような低温高濃度のオゾン水でレジストを除去すると、LSI製造で広く使われているI線用ノボラック系のポジ型フォトリソ膜の場合、800nmの厚さを10乃至15分程度で剥離出来る（剥離速度70～80nm/分）といわれている。しかしキャリアに入ったウェーハを実際に処理すると、全数

を完全に剥離するには30分程度を要し実用的ではない。

【0004】ピラニア処理が好ましくない配線金属膜のエッチング後のフォトリソスト剥離にはN-メチルピロリドン(NMP)による約70℃で15~20分程度の浸漬処理が行われている。この場合はイソプロピルアルコールのリンスのような有機溶剤のリンスでまずレジストを溶解したNMPの大部分を除いてから純水リンスを行う必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ピラニア処理にしろ、NMP処理にしろ、経済性の点から洗浄槽に入れた液でウェーハの入ったキャリアを多数処理している。前者では過酸化水素が分解して、水になり、漸次希釈され、過酸化水素を追加してゆかねばならないが、これにも限界がある。従って槽内の薬液の寿命は意外に短く、結局大量の硫酸が排出し環境対策に費用が掛かるのが実情である。後者では液に溶解したレジストが蓄積してゆき、ウェーハへの逆汚染量が増加するので、リンス液の負担が大きくなる。従って比較的早い時点で槽内の液の交換が必要となる。両者ともに経済性がよいとはいえない。

【0006】半導体プロセスでは、微粒子の汚染が最も嫌われており、従って、洗浄液は精密な微粒子除去フィルターを通して洗浄部位に供給されねばならない。一方、高純度薬液用の信頼出来る0.1μm以下のポアサイズの耐薬品性フィルターは弗素樹脂製であるが、処理液が高濃度オゾン含有液であると、徐々にではあるが侵される。したがって、このようなフィルターでも短期間に交換しなければならなくなる。これは管理の点で、また経済的にも好ましくない。

【0007】本発明は、洗浄系の中で、洗浄を終えた液を実質的に濃度変化の少ない純化法で純化し、かつフィルターに化学的損傷を与えずに液の超微粒子を除いて洗浄部位に供給出来る、洗浄液循環方式の電子工業用基板表面の付着物の除去法と除去装置を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明は、電子工業用基板表面を洗浄液で洗浄して表面付着物を除去するにあたり、(a) 該洗浄液として、酢酸およびプロピオン酸から選ばれる少なくとも一種の酸を成分として70重量%以上含む液を、前記基板表面に供給して前記表面付着物を除去し、(b) (a)段階を経た洗浄済み洗浄液をオゾン分解容器に移し、該容器内で洗浄済み洗浄液に、オゾンを150mg/リットル以上含むガスを通気して該液中の有機物を分解し、(c) 次に、オゾンを通気した液にオゾンを含まないガスを通気して該液中のオゾンを除去して再生する段階を有することを特徴とする電子工業用基板表面の洗浄方法を提供するものである。

【0009】本発明はまた、上記の方法における前記(c)段階で再生された洗浄液を前記(a)段階における洗浄液として再使用に供する方法を提供するものである。この再使用は循環させて行ってもよいし、循環させなくてもよい。また、再生洗浄液の再使用はこの形態に制限されない。

【0010】また、本発明は、前記(a)段階において、前記洗浄液を前記基板表面に供給すると同時に、オゾンを150mg/リットル以上400mg/リットル以下の濃度で含むガスを前記基板表面に供給することの特徴とする前記電子工業用基板の洗浄方法をも提供する。

【0011】さらに本発明においては、前記洗浄液の基板表面への供給と、前記オゾン含有ガスの基板表面への供給とが、別々のノズルを経由して行われてもよい。また、前記洗浄液の流れと前記オゾン含有ガスの流れとを合流させ、洗浄液とオゾン含有ガスとを1つのノズルから前記基板表面に供給することもできる。

【0012】尚、前記(a)段階において、前記洗浄液が、ノズルに直結する容器内で前記の酸を含む液にオゾンガスを通気してオゾンを溶解したものであり、該洗浄液を該ノズルから前記基板表面に供給する方法をも提供する。

【0013】さらに、本発明は、(A) 電子工業用被洗浄基板を支持し、スピン回転させる手段と、(B) 前記基板の表面に向け、酢酸およびプロピオン酸から選ばれる少なくとも1種の酸を主成分とする洗浄液と、場合によっては該洗浄液に加えてオゾン含有ガスとを同一のノズルまたは別々のノズルから供給する供給手段と、(C) 前記供給手段に新しい洗浄液を供給する手段と、(D) 前記洗浄液と前記基板との接触により基板表面から除去された付着物を含む処理済洗浄液を受け取り、オゾン含有ガス通気手段を有するオゾン分解容器と、を備えることを特徴とする電子工業用基板表面の付着物を除去する装置を提供するものである。

【0014】該装置の好ましい態様として、前記(B)の供給手段が、外部に対して閉じている洗浄液を収容する容器と、一端が該容器の壁を貫いて容器内に挿入された洗浄液供給管と、一端が該容器の壁を貫いて容器内の底近くまで挿入され、その先端部にオゾン分散器を備えたオゾン供給管と、一端が該容器の壁を貫いて容器内の底近くまで挿入され、他端が前記基板に向けてオゾンを飽和した前記洗浄液を放出するノズルに連なっている配管と、前記容器を周囲の環境に開放したり該環境から遮断したり自在に行うことができる開放・遮断機構とを備えてなり、前記開放・遮断機構を開放状態として容器内に供給された洗浄液にオゾン発生器によりバブリングしてオゾンで飽和させ、次に前記開放・遮断機構を遮断状態とすることにより容器内圧を高め、オゾン飽和洗浄液が前記ノズルに連なる配管から容器外へ排出され該ノズルを介して基板表面にオゾン飽和洗浄液を供給するように

している装置が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本明細書で電子工業用基板とは、シリコンウェーハなどの半導体基板、液晶用ガラス基板、DVD用ニッケル基板等をいう。本発明で洗浄液として使用される酢酸及び／又はプロピオン酸を主成分として含む液は、含有される１種又は２種の酸の合計濃度が７０重量％以上であり、好ましくは９０重量％以上である。純酢酸も純プロピオン酸も０．３％程度の水を通常含むが、これらも上記の条件に合うものである。また、洗浄液の酢酸及びプロピオン酸以外の成分は水の他に無機酸あるいは無機酸を含む水であってよい。基板表面を構成する物質の種類により、さらに洗浄対象の付着物として金属元素も含まれる場合はその種類に応じて、水または無機酸を選ぶことが出来る。好ましい無機酸は硫酸と硝酸で、処理体の材質によっては２重量％以下のフッ酸を添加が著効を示す場合もある。

【0016】本発明に使用する酢酸またはプロピオン酸に関しては、価格の面や高純度の市販品が入手しやすいこと、毒性の面で問題が殆ど無いことから、酢酸が好ましい。融点が１６℃であるが、水や無機酸を加えると融点はさがるので作業性は良好となる。水や無機酸を３０％以下で含有させると、有機物を除去する能力は低下するが金属塩などの溶解度が増し、洗浄対象によっては全体として良好な洗浄効果が得られる場合もある。プロピオン酸は融点が－２０℃であり、低温になるほどオゾンの溶解度が大きくなるので、酸に侵されやすい処理体に対し、酸の働きは弱めオゾンは高濃度に出来る低温処理が可能となる。処理体がアルミニウム膜やタングステン膜等の場合は、その腐蝕の危険を出来るだけ下げる為、プロピオン酸やプロピオン酸を含む酢酸の純度を出来るだけ高くすると共に、低温化することが望ましい。しかし、有機物に対する化学的活性が低下するので、処理温度は０℃以下に下げるのは好ましくない。本発明で用いられる洗浄液は、温度０～４０℃でよく、１０～３０℃がより好ましい。

【0017】本発明の洗浄で、最も効果的に除去出来る電子工業用基板表面付着物はフォトリソグラフィ工程で最後に不要となるフォトレジストである。現在使われているポジレジストの大部分はのノボラック樹脂系であり、ネガレジストの大部分は環化ポリイソブレン系である。本発明はこれらのすべてに有効である。特にノボラック型Ｉ線用ポジレジスト（例えば、ＪＣＲ（株）製ＩＸシリーズ、東京応化工業（株）製ＴＨＭＲ－ｉＰシリーズ等）は９８重量％以上の濃度の酢酸によく溶ける。このようなレジストは、１４０℃６０秒程度のベーキングのものでは、純酢酸で１μｍ／分の早い剥離速度で除去出来る。このような場合に最も相応しい洗浄方式は枚葉スピン洗浄で、回転は５００～１５００rpm程度が望ましい。酢酸は表面張力が小さいのでリンスによる脱微粒

子作用も強く、溶解処理後５秒程度のスピンリンスを続けて、数千rpmのスピン乾燥を後続させれば実質的に表面吸着酢酸層も除くことが出来る。

【0018】石英ガラス基板表面の脱脂や金属塩並びに微粒子の除去は、半導体Ｓｉ表面より一般に洗浄が容易なので、同様の枚葉スピン酢酸洗浄でも、板面上を酢酸供給管先端のノズルで走査するような洗浄でも目的の清浄度が得られることがある。洗浄対象の金属塩の種類によっては、水で薄めて酢酸イオンを多くした方がよい場合もあるが、表面張力の小さいことによる折角の特色を失うので、酢酸濃度は７０重量％以上は必要である。このような洗浄の目的には、フッ酸を１～０．１重量％添加すると、石英ガラス表面がごく僅かエッチングされ洗浄効果は著しく高まる。

【0019】上記の酢酸の洗浄効果をさらに強化するには、酢酸供給管の他に１５０ｍｇ／リットル以上４００ｍｇ／リットル以下の濃度のオゾンを含むガスの供給管を設け、管先端のノズルによりこのオゾンを含むガスの放出を酢酸ノズルによる酢酸の放出と同時に基板面に向けて行なう。ネガ型の環化ポリイソブレン系レジストではイソブレンゴムがオゾンにより極めて早く分解するので、この処理方式が適する。２００ｍｇ／リットルのオゾンを含むガスの放出を酢酸の放出と同時に行なうと剥離速度は１０μｍ／分にも達する。６インチウェーハでは液の放出は１～２ミリリットル／秒、ガスの放出は５～１０ｃｍ³／秒程度でよい。酢酸濃度７０重量％（残分：水）でも、オゾンガスの濃度を３００ｍｇ／リットルに高めると、剥離速度は５μｍ／分程度が得られる。オゾンガスを洗浄液と同時に基板面に放出して洗浄効果が高まることはレジスト除去だけには限らない。オゾンは表面汚染金属のイオン化を助け、また微粒子を基板面に固着させていた有機膜を除去してその離脱を容易にする。即ち、表面の一般的な清浄化に寄与する。

【0020】酢酸のノズルとオゾンノズルを合体して、１つのノズルとすることも出来る。２つの方式があり、１つは水流ポンプと類似の構造で、洗浄液の放流にオゾンガスを添加して洗浄する。他に１つは霧吹き構造で、オゾンガスの放出で霧化した洗浄液で洗浄する。後者は酢酸が引火する危険があるので、水で希釈した酢酸を使う。１つのノズルで行う場合は洗浄力は強いが、引火の恐れが全くないとはいえないので、ノズルはアルミニウムやチタニウムのような金属で作成して、アースをとる必要がある。従って被洗浄体としては金属膜が好ましい。

【0021】上記の酢酸等の洗浄液とオゾンを含むガスの流体混合の代りに、ウェーハへの供給ノズルに直結する容器を設けて、この容器内で酢酸等を一旦溜めてオゾンを通気して飽和させてこの洗浄液を該ノズルで供給すると、液中のオゾン濃度が最大になるのでさらに強力な有機物除去効果を得ることが出来る。

【0022】本発明で効果的に除去出来るシリコンウェーハ表面の付着物はフォトレジストのみに限らない。いわゆる表面汚染物はすべて除去対象となる。一般にクリーンルーム内の汚染は環境雰囲気やプロセス装置そのものに起因する有機汚染、即ちHMD S（ヘキサメチルジシラザン）やDOP（ジオクチルフタレート）等であるが、その他ドライエッチングに起因するエッチング溝側壁の変質膜のような装置内汚染がある。微粒子汚染や金属汚染はこのような有機汚染との混合汚染である。従って本発明の方法で有機汚染を除去すると同時にこれらの汚染も清浄化出来る。しかしCuのような金属の除去には強力な酸化とイオン化による洗浄液への移動が必要である。本発明では、カルボン酸を利用してオゾンを出るだけ高濃度化し、かつ洗浄液に強酸即ち濃硫酸や濃硝酸を加えてイオン化を容易にすることにより、強力な金属汚染除去を可能にしている。

【0023】本発明は洗浄後の液をオゾン分解容器に溜め、オゾンガスを通気バブリングさせ、洗浄液が持込む有機物を分解するところに特徴がある。酢酸及びプロピオン酸はオゾンに対して最も安定な有機物の仲間であ

る。オゾンは不飽和結合をもつ化合物や芳香族単環・多環化合物等に対して強い酸化力を示し、その他多くの有機物に作用して分解する。ノボラック樹脂系レジストの場合、樹脂のベースであるフェノールはムコン酸類を経て、また感光剤のナフトキノニアジドはフタル酸等を経て、共に複雑な反応で結局は炭酸ガスと水に分解する。

【0024】この分解の為には分解容器中の液のオゾン飽和させ、その濃度が出来るだけ高いことが望ましい。液中のオゾンの飽和濃度（mg／リットル略ppm）と通気されるオゾンを含むガス中のオゾン濃度（mg／リットル）の比即ち分配係数Dについて、発明者は20℃の酢酸のD値を実験で求めた。種々の濃度の酢酸に対して、オゾン濃度200mg／リットルのガスでオゾンを飽和させ、液を分析した。アレクサンドロらはプロピオン酸のD値について報告している（Zh.Obshch. Khim.46,3(1976)）ので、両者を表1に示す。

【0025】

【表1】

	$\text{分配係数(D)} = \frac{\text{液中飽和オゾン濃度 (mg／リットル)}}{\text{ガス中平衡オゾン濃度 (mg／リットル)}}$						
薬液濃度 (重量%) ()内水分 重量%	99.7 —	98 (2)	95 (5)	90 (10)	80 (20)	60 (40)	50 (50)
酢酸 (20℃)	1.77	1.53	1.30	1.12	0.88	—	0.38
プロピオン酸* (25℃)	1.95	—	1.56	1.28	0.89	0.56	0.32

*Yu.A.Aleksandrou et.al; Zh. Obshch. Khim. 46,3(1976)

【0026】ノボラック樹脂系レジストIX555をオゾン飽和濃度350ppmの酢酸中で5分間オゾンガスのバブリングを継続して分解し、その液を蒸発して残渣の量を秤り、分解段階で生じる推定物質の中、酢酸より沸点が低い物質はグリオキザールと水と炭酸ガスだけであることから、分解残の物質量は元のレジストの約1／2になっていると推定した。オゾン通気時間を長くすればさらに分解が進む筈である。実際には300ppm以上の液のオゾン濃度が必要と考えられる。濃度の希い薬液を使う場合は、ヘンリーの法則と表1で供給すべきオゾンガスの濃度が決められる。

【0027】有機物分解の進んだ分解容器中の液が満タンになったら、オゾンを含まないガスを通気バブリングさせると、約5分でオゾン濃度は実質的に影響を与えない濃度まで十分に低下する。この液を再び洗浄液ノズル

へ供給すれば、洗浄液の濃度の低下はほとんどなく、かつかなり純化された酢酸またはプロピオン酸洗浄液が循環使用されることになる。リンスだけは新しい洗浄液が必要なので、その量の分だけ分解容器中の液を洗浄系以外に排出する。

【0028】結局処理ウェーハ1枚当たりのリンス液量だけが消費されることになる。しかも排出した液も化学的な純度は高いので、蒸留等による精製で高い回収率が得られる。従って本発明は薬液の使用量の少い点に特徴がある。

【0029】洗浄液は微粒子を精密フィルターで除去して使用しなければならない。薬液用の精密フィルターはフィルタからの化学的な汚染を避ける面からもフッ素樹脂製のものが必要となっている。しかしオゾンが高濃度で含まれていると、フッ素樹脂は徐々に侵され逆に汚染源となる外、液リークのような厄介な問題を生じる。従って従来、早期に交換しなければならなかった。本発

明では洗浄にオゾンを使用して使用後の液を再使用する場合も、該液はオゾンをはほとんど含んでいないので、フッ素樹脂製の微粒子フィルターや送液ポンプが劣化する問題は解消される。

【0030】

【実施例】以下の実施例で使用した酢酸は99.7重量%の純酢酸である。また、使用したオゾンガスは小型の放電方式のオゾン発生装置に1容量%の窒素を含む酸素を0.5~2リットル/分流して得たオゾン濃度が200mg~300mg/リットル程度のものである。各実施例の除去処理の対象となったフォトリソ膜は100nmの酸化膜をつけた6インチp型シリコンウェーハ上に塗布したものである。800nmと1.5μmの厚みのノボラック樹脂系ポジ型のIX500とIX555(商品名、JSR(株)製)、並びに1.2μmの厚みの環化ポリイソブレン系ネガ型のIC28T-3(商品名、富士フイルムオーリン(株)製)を用いた。レジスト膜を形成する為の処理は通常のLSI工程で行われている塗布装置により標準的な手順で行われた。ポジレジストでは、HMDS(ヘキサメチルジシラザン)を塗布し、真空引きを含めて100℃で1分処理し、室温に冷却後上記の厚さで塗布した。ベーキングは140℃、1分である。ネガ型ではHMDS処理をしないこと以外はポジ型の場合に準じた。

【0031】高度化した超LSIではレジスト剥離後の有機物残存量が極めて少ないこと(有機炭素濃度で 2×10^{13} 原子/cm²以下)が望まれているので、本実施例でのレジスト剥離後のシリコン酸化膜上の残存有機物量は、特開平10-253346号に示されている高感度な荷電粒子放射化分析法により表面有機炭素の絶対量を求めた。

【0032】[実施例1]この実施例で除去の対象としたのはレジスト膜厚が800nmのIX500である。実験は図1に示す装置を使用した。

【0033】枚葉スピン処理の出来る機構が、ウェーハ1の支持具2とその回転軸3と駆動部4とからなり、支持具2上のウェーハ1がスピン回転するように作られていて、底5のあるチャンバー6に収納されている。酢酸は容器7の中に準備されて、Pの記号の送液ポンプにより微粒子フィルター(Fで表示)、配管8を経て配管8の先端にあるノズル9より1~1.5ミリリットル/分の流量でウェーハ1上に供給される。

【0034】ノボラック樹脂系レジストのベーキングが140℃以下の場合、純酢酸は1μm/分程度の剥離速度で該樹脂を溶解するので、レジスト中の感光剤が十分に溶解しなくても実質的にレジストが除去される。従って必要なスピン処理時間は1分乃至1分30秒である。

【0035】レジストを溶解してチャンバーの底に到達した処理済の液はオゾン分解容器10の中へ配管11とバルブ12を介して落下し、容器10内の液がある量に

達したら配管13とバルブ14を介してオゾン発生器(図示略)から供給されるオゾンを経由して急速に分解し、レジスト溶解液は茶色であったのがたちまち無色透明となる。

【0036】レジストははげしく分解するが、オゾンに対して化学的に安定な酢酸の濃度はほとんど低下しない。オゾン発生器でのオゾンの発生を中止すると配管13、バルブ14を介してチッ素を含む酸素ガスが供給されるようになり、このバブリングでレジスト中のオゾンはバブされ、酢酸中のオゾンは実質的に消失する。こうして酢酸は再生される。この段階でバルブ16、17と配管18を介して再生酢酸をノズル9に送れば再生酢酸によるレジスト剥離が行われる。この操作はオゾンバブリング容器を図のように10と10'との2連とし交互に使用することにすれば、再生酢酸によるレジスト除去は連続実施出来る。図1には、容器10'における、容器10に伴う要素11、12、13、14、15、18、21、22、23に対応する要素をそれぞれ11'、12'、13'、14'、15'、18'、21'、22'、23'として示す。

【0037】尚、リンスは容器7中の新しい酢酸で行う。この容器の酢酸は配管19とバルブ20を介して補給する。容器10中の酢酸が満タンになるとバルブ21と配管22により洗浄系外の廃液槽に送るが、酢酸としての純度が高いので、容易に高収率で蒸留回収出来る。

【0038】この処理系の特色は送液ポンプ(P)とフィルター(F)は酢酸しか通過しないので、その材質の選定が容易なところにある。オゾンガスは排気管23、23'を経由して触媒等を使ったオゾン分解器(図示略)へ運ばれる。尚、室温処理でも酢酸は比較的高い蒸気圧を有するので、チャンバー6は開閉出来る蓋24により、処理中は密閉状態の必要がある。

【0039】この装置で上記IX500レジスト膜に対し、スピン回転1000rpmで流速1.5ミリリットル/秒の純酢酸をノズルから供給し、1分15秒後4000rpmでスピン乾燥した。その後標準的なSC-1洗浄(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1容:1容:5容)に供した後、荷電粒子放射化分析で残存有機炭素量を求めたところ 4×10^{12} 原子/cm²の清浄度に達していた。

【0040】[実施例2]実施例1と同一の装置で、ウェーハ上に酢酸と同時にオゾンガスを供給するようにした。即ち、オゾン発生装置からのオゾンガスを配管25とバルブ26で配管25の先端にあるノズル27に送り、ノズル27を酢酸ノズル9と並行させた。

【0041】膜厚1.2μmのイソブレン系ネガレジストIC28T-3膜を有する被処理ウェーハを1000rpmで回転させ、純酢酸をノズル9から流速1.5ミ

リリットル/秒でウェーハに供給し、同時にオゾンノズル27から200mg/リットルのオゾンガスを流速1リットル/分でウェーハ上の酢酸供給部分に吹付けた。10秒でレジスト膜は除去された。薬液とオゾンの供給開始から30秒後、薬液とオゾンの供給を停止し、ウェーハを4000rpmで回転させて乾燥させた。オゾンを含んだ使用後の酢酸は配管11を介してオゾンによるレジスト分解容器10に移送した。オゾン発散器15にオゾン进行供給し、レジスト溶解液にバブリングさせた。この容器10が処理済液で満されると処理済液の移送を容器10から容器10'に切替えた。それと同時に、容器10へのオゾンの供給を停止し、酸素のバブリングを開始し、続けると、容器10中のオゾンは消失した。この段階以降、3方バルブ16、17を使って容器7中の純酢酸に代りに、上記のようにして得られた容器10内にある再生酢酸をノズル9に供給する。但し、この場合は最後の約5秒に供給する酢酸を容器7の酢酸として、リンスを確実にする。一方、オゾン分解中の容器10'が満されたら、上記操作を繰返す。

【0042】洗浄処理後に実施例1と同様のオゾンによる酢酸中のレジスト分解を行うので、送液ポンプ(P)や液用フィルター(F)にはオゾン濃度の高い液が流れず、これらの材質に特別の考慮が必要でない。

【0043】オゾンのパージを終えた再生酢酸で上記のようにしてレジスト剥離処理を施したウェーハを別の洗浄機で超純水リンスと乾燥だけを行い、荷電粒子放射化分析で残存有機炭素量を求めたところ 1.0×10^{13} 原子/cm²の清浄度に達していた。HMD S層までほとんど除去出来ていた。

【0044】〔実施例3〕石英ガラスで図2に示すような水流ポンプに似た形状のノズルを作成し、図1に示す2つのノズル9、27を置き換えた。28は洗浄液の供給管で、29がそのノズルである。洗浄液はノズル29の先端から隘路を通過して放出管32に流れ込む。オゾンガスはオゾン供給管30で運ばれ31のオゾン溜めにあるオゾンを含むガスを巻き込んで放出管32に流れ込んだ洗浄液とともに放出され、被洗浄基板面に到達する。

【0045】放出管32を基板に向け、膜厚1.5μmのIX555レジスト膜の被処理ウェーハを1000rpmで回転させ、純酢酸を供給管から流速2ミリリットル/秒で導入し、オゾン濃度200mg/リットルのオゾンガスを流速0.3リットル/分で供給管30に導入し、ウェーハ上に吹付けた。約15秒でレジスト膜は除去された。リンス以降は実施例2と同様に実施し、同様に荷電粒子放射化分析で残存有機炭素量を求めたところ、ほぼ実施例2と有意差のない清浄度が得られた。

【0046】ウェーハ5枚の処理を終えた後、洗浄処理を停止してオゾン分解容器10のオゾンバブリングを5分続け、液の一部を正確に分取し、白金の蒸発皿で蒸発乾固し、残滓を秤量して、除去したレジストの重量の約

1/2が残っていることを確認した。

【0047】〔実施例4〕石英ガラスで図3に示すような霧吹きタイプのノズルを作成し、実施例3の石英ガラス管ノズルを置き換えた。33はオゾンガスの供給管で、34がそのノズルである。ノズルの先端から隘路を通過して基板面に向けた放出管37にオゾンガスを吹き込む。酢酸供給管35から酢酸溜め36に運ばれた酢酸はオゾンノズルの先で霧化して、オゾンガスとともに放出管を通過してウェーハ面に到達する。

【0048】膜厚1.5μmのIX555レジスト膜の被処理ウェーハを1000rpmで回転させ、80重量%の濃度に水で希めた酢酸を供給管から流速1.5ミリリットル/秒で導入し、オゾン濃度280mg/リットルのオゾンガスを流速1リットル/分で供給管33に導入し、ウェーハ上に吹付けた。約20秒でレジスト膜は除去された。リンス以降は、リンス液に同様の80重量%濃度の酢酸を使った他は、実施例3通りに実施し、同様に荷電粒子放射化分析で残存有機炭素量を求めたところ、 2.1×10^{13} 原子/cm²の結果となった。用いる酢酸の濃度を下げることにより引火の恐れを低減できた。結果としては良好な清浄度が得られた。

【0049】〔実施例5〕実施例2において図1のように有機物分解容器を2個使うとすると、分解容器10中の酢酸中のオゾンをパージする間は、容器7中の純酢酸を洗浄液ノズルに供給しなければならない。再生液量に対するこの純酢酸の使用量の比を下げるには分解容器を大きくしなければならない。例えばウェーハ1枚当りの処理時間を1分30秒、1回の液使用量を100ミリリットルとすると20リットルの容器では5時間で満タンとなり、そのオゾン除去時間30分は容器7の新液の純酢酸を2リットルを使用することになる。

【0050】しかし、分解容器を3個用い、順に1個の容器で排液収容・オゾンによるレジスト分解を行い、別の1個の容器でオゾンパージの為の酸素等のバブリングを行い、残る1個の容器でオゾン除去で得られた再生酢酸を洗浄に供給することを行うようにすると、オゾンパージの際容器7の新液を使う必要がなくなり、分解容器も小型化することが出来る。上記の処理ならば約3リットルの容量ですむ。装置内の酢酸保有量が少ないことは安全面で好ましい。図4は、このように3個の容器を使用する場合の装置の例示であるが、容器10を1個だけを示し、他の2個の容器は図示を省略した図である。3個の容器は排液管11を軸とした同心円状に配置する。容器7中の新液を使用して当初の稼動を開始し、生じた洗浄処理後の排液はチャンバー6の底から排液管11により落下する。この排液がオゾン分解を行っている容器10に入るよう、ロート部38からの排液を容器10のロート39に流し込む送液管40を回転機構41で順に回転してセットする。

【0051】ウェーハ1ロット(例えば25枚)処理し

た時の排水量を容器の所定量とする。まず送液管40をセットした第1容器10がこの所定量に達した時、第2容器(図示せず)に送液管40の先端を移動し、第1容器10ではオゾン进行をバージする高純度空気の通気をオゾン供給管13と3方バルブ42により行う。3方バルブ42を設けたのは、再生液送液管18に入り込んだ洗浄排水がオゾン分解を受けにくい為、この液を一旦追出す為の空気導入用である。第2容器が所定量に達したら、送液管40の先端を第3容器(図示せず)に移動し、第2容器はオゾン进行を行い、第1容器の脱オゾンされた再生酢酸をバルブ42、16、17を開けて0.05 μ mポアサイズのフッ素樹脂フィルター(F)を経由させた後、洗浄液ノズル9へ送液する。第3容器が所定量に達したら送液管40を第1容器に移し、以降は再生液のみでレジスト剥離が行われ、容器7の新液はリンスのみに使用される。このリンス液相当分を所定の時期に排水管43で回収タンク(図示せず)に回収する。尚、44は3方枝の管として、3箇の再生液送液管に対応させる。

【0052】実施例3と同じレジスト膜付ウェーハについて同じ洗浄条件でこの3容器を備えた実験装置により、300枚剥離を行った。レジスト剥離処理は40秒行い(80ミリリットル使用)、新液酢酸によるリンスは流速2ミリリットル/秒で10秒(20ミリリットル使用)行い、4000rpmでスピン乾燥した。送液管40の回転は11回なされた。最後の回転の後では再生酢酸はレジストの分解物が0.1%オーダーで含まれている計算になるが、この洗浄後のウェーハの残存有機炭素量は 2×10^{13} 原子/cm²以下であった。従って再生酢酸は十分にレジスト剥離能力をもつ。使用した酢酸量はこの時点で約10リットルであり、1枚当り30ミリリットルと僅かな量で洗浄出来る。この洗浄系では水を使用しないので酢酸は希釈されることがない。従ってこれらはすべて蒸留等により高収率での精製回収が可能で、ほとんど全量が再使用出来る。

【0053】〔実施例6〕オゾン濃度の出来るだけ高いカルボン酸で電子工業用基板を洗浄したい場合、例えば高濃度のイオン注入を行ったレジストでもパターンによっては酸素アッシングを行わずに剥離することが出来る。オゾンが高濃度になると洗浄液に接する材料は石英ガラス以外は信頼出来ない。そこで本発明の概念を利用し、オゾンもカルボン酸も精密ろ過を終えた後、洗浄液放出ノズルに直結した石英ガラス製溶解器具でオゾン溶解を行う方法を実施した。

【0054】カルボン酸は低温になるほどオゾンの溶解度が大きくなる、しかし酢酸は凝固点が16.7℃なので、凝固点-21.5℃のプロピオン酸を10重量%混合した。この場合0℃でも凝固しない。5℃でオゾン250mg/リットルの酸素によりオゾン飽和させたところオゾン濃度800ppmが得られることが分かった。

た。このような液による洗浄処理を実施例5の装置で可能にする為、図5に示すように洗浄液系とリンス液系を分けた。洗浄液系では冷却器45を通したプロピオン酸入り酢酸を精密ろ過し、石英ガラス製ノズル9に直結した石英ガラス製のオゾン飽和洗浄液調製器46に送る。オゾンガスはバルブ26により供給管25で供給される。洗浄後のリンス液は送液ポンプ(P)でリンス液供給管47により、精密ろ過フィルター(F)を経てリンスノズル27に送られる。

【0055】石英ガラス製のオゾン飽和洗浄液調製器46の構造を図6に示す。液供給管48とオゾン供給管25と先端が洗浄液放出ノズル9である連結管49が貫通した封管50が溶解器の本体である。この上部にはオゾンガス排気口51が設けられ、この先端にのみフッ素樹脂PTFE製のバルブ52が取り付けられ、洗浄の際以外は開放されている(このバルブは液に接しないので腐蝕の恐れが小さい)。冷却されたプロピオン酸入り酢酸は供給管48で容器内に導入され、バルブ26を経て導入されるオゾンガスは精密ろ過された後、オゾン発生器53により液内でバブリングし、数分でオゾンが飽和する。飽和后バルブ52を閉じるとオゾン飽和液は連結管49の先のノズル9からウェーハ面に放出され、枚葉スピン処理が行われる。

【0056】微細加工された1.2 μ mの厚さのノボラック樹脂系レジストIX500(商品名)に対し、¹¹B⁺イオンを 10^{15} /cm²、30keVで注入して作成した評価専用ウェーハに対し、上述のようにして得たオゾン濃度700ppm、5~8℃のプロピオン酸10重量%の酢酸で、流量2ミリリットル/秒の1000rpmのスピン洗浄を1分間行った。同じ組成の室温リンス液で10秒同様のスピンリンスを行い、スピン乾燥後走査型電子顕微鏡で表面を観察した。レジストは十分に除去されていた。

【0057】〔実施例7〕リアクティブイオンエッチングによる微細加工ではレジスト膜面が変質し、薬液による剥離が難しくなるので、酸素プラズマによるアッシングでレジスト剥離を行うが、この場合レジスト中の不純物である金属成分が灰分となって剥離後の加工表面に残り、またレジストによる変質膜が深いエッチング溝の側壁に生じてこれは酸素プラズマでは除けない。ポジレジストIX555を使用してこのように微細加工したウェーハ試料表面に残存した金属元素をまず分析した。気相分解してフレイムレス原子吸光法で定量した結果、Naが 2×10^{11} 原子/cm²、Cuが 8×10^{10} 原子/cm²、Znが 1.2×10^{11} 原子/cm²検出された。

【0058】同様に作成したウェーハ試料に対して、純酢酸の代りに酢酸70重量%と比重1.42の硝酸(HNO₃:70重量%)30重量%の混合液を用いた他は、図1の装置で、実施例1と同様に操作した。但し、スピン洗浄時間は30秒とした。同じ組成の液でリンス

5秒の後、別のリンサードライヤーに該ウェーハを移して超純水リンスし、スピン乾燥した。該洗浄ウェーハについて前記のように金属元素を定量したところ、上記元素のいずれもが 5×10^9 原子/ cm^2 以下と、清浄化が達成されていた。また洗浄部分を走査型電子顕微鏡で検査したところ、エッチング溝側壁の変質膜は十分に除かれていた。

【0059】〔実施例8〕半導体工場のクリーンルームの雰囲気からは、ポジレジスト用密着剤として多量に使われるHMDSがウェーハを汚染する機会が多い。この有機物は洗浄半導体プロセスで最も除去の難しいものの一つで、高温のピラニア処理が必要とされ、特にCuが汚染したウェーハをさらにHMDSが汚染した場合は、この処理でないと満足な清浄化が出来なかった。そこで、放射性の ^{64}Cu で標識したCuをフッ酸から 5×10^{12} 原子/ cm^2 故意汚染させたウェーハに対し、前述の手順でHMDSを塗布した試料を作成した。この試料ウェーハに対し、実施例6の洗浄装置で冷却器45を除いて、純酢酸にオゾン濃度250mg/リットルのガスでオゾンを飽和した液のノズル放出で室温1分のスピン洗浄を行った。しかし、処理後のウェーハの放射能測定で ^{64}Cu の残存は 6×10^{11} 原子/ cm^2 あった。純酢酸(99.7%)98容に対し、濃硫酸(96%)2容を加えた混酸では ^{64}Cu の残存量は 3×10^{10} 原子/ cm^2 で、さらにこれに対してフッ酸(50%)を1/200容添加すると ^{64}Cu の残存量は 4×10^9 原子/ cm^2 と良好な洗浄効果が得られた。酢酸95容・濃硫酸5容の洗浄液では ^{64}Cu の残存量は 3×10^9 原子/ cm^2 で最良の結果となった。しかし、この混酸で硫酸の濃度をさらに増すと ^{64}Cu の洗浄効果は低下し、酢酸60重量%・濃硫酸40重量%では ^{64}Cu はほとんど除去出来なかった。洗浄後のウェーハの荷電粒子放射化分析では酢酸98容・硫酸2容が残存有機炭素量が最も少く 1×10^{13} 原子/ cm^2 以下となり、純酢酸もほとんど同様であった。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、洗浄液がオゾンに対して安定な有機物の酢酸並びにプロピオン酸であるから、洗浄中に被洗浄体の電子工業用基板表面の有機物を溶解して除去した場合、その溶解物をオゾンを含むガスで分解すると、有機物の一部は炭酸ガスと水にまで分解するので、結局純化が行われ、循環再使用出来る。リンスには少量の新しい薬品を供給しなければならぬので、その分だけ使用済の酢酸等を洗浄系外に排出すればよいことになる。しかもこの排出液も化学的純度は十分に高いので、容易に蒸留等で再使用出来、基本的に薬液は工場からの排水に入らない。従って経済性に優れ、また半導体産業起因の環境汚染を大幅に低減出来る。

【0061】また本発明は原理的に水を使用しないので、大量に超純水の必要な半導体洗浄システムに代れ

ば、水資源を大幅に節約出来る。

【0062】本発明においては、別々の配管で供給される薬液とオゾンガスとを同時に放出する方式を可能にするので、高い濃度のオゾンが洗浄領域に作用して、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚さのノボラック型ポジレジストも環化ポリイソブレン型ネガレジストも極めて短時間即ち十数秒で除去出来る。従って枚葉スピン処理が適用出来、レジスト剥離の生産性が著しく向上する。また、酢酸及びプロピオン酸に対して、水、硫酸、硝酸等を加えることにより、金属汚染物も同時に除去出来る。

【0063】洗浄後の液はオゾンによる純化を受けた後、オゾンを除去して循環再使用するので、一般的使われるフッ素樹脂製送液ポンプやプラスチック系の高性能微粒子用フィルターを新しい洗浄液の場合と同様に利用出来る。従って一般にオゾン利用洗浄で腐食の恐れがある配管系の材質の問題が解決出来る。

【0064】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を枚葉スピン洗浄で行なう装置の縦断面図。

【図2】本発明を1つのノズルで行なうときの水流ポンプ方式ノズルの縦断面図。

【図3】本発明を1つのノズルで行なうときの噴霧器方式ノズルの縦断面図。

【図4】3個のオゾン分解容器を備えた本発明の装置を示す概略図。

【図5】洗浄液系とリンス系とが分れた本発明の装置を示す概略図。

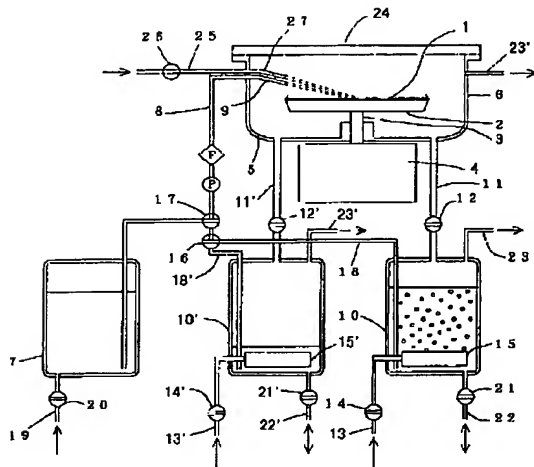
【図6】オゾン飽和洗浄液調製器を示す概念図。

【符号の説明】

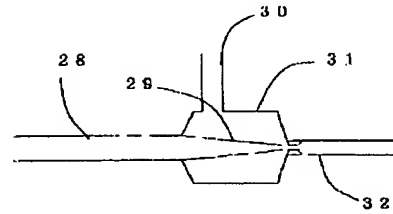
- | | |
|--------------|-------------------|
| 1. ウェーハ | 2. ウェーハ支持具 |
| 3. スピン回転軸 | 4. スピン駆動部 |
| 5. チャンバー底 | 6. チャンバー |
| 7. 新洗浄液容器 | 8. 洗浄液供給管 |
| 9. 洗浄液ノズル | 10. オゾン分解容器 |
| 11. 排液管 | 12. バルブ |
| 13. バルブ | 14. バルブ |
| 15. オゾン発散器 | 16. 三方コック |
| 17. 三方コック | 18. 再生洗浄液送液管 |
| 19. 新洗浄液供給管 | 20. バルブ |
| 21. バルブ | 22. オゾン分解処理済み液排出管 |
| 23. オゾン排気管 | 24. チャンバー用蓋 |
| 25. オゾン供給管 | 26. バルブ |
| 27. オゾン供給ノズル | 28. 洗浄液供給管 |
| 29. 洗浄液ノズル | 30. オゾンガス供給管 |
| 31. オゾン溜め | 32. オゾン・洗浄液放出管 |

- | | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|---------------|
| 33. オゾンガス供給管 | 34. オゾンノズル | 47. リンス液供給管 | 48. 洗浄液供給管 |
| 35. 洗浄液供給管 | 36. 洗浄液溜め | 49. 洗浄液供給ノズルに連なる配管 | |
| 37. オゾン・洗浄液放出管 | 40. 送液管 | 50. 開放・閉鎖自在な密閉容器 | |
| 41. 回転機構 | 43. 排液管 | 51. オゾンガス排気管 | 52. フッ素樹脂製バルブ |
| 45. 冷却器 | 46. オゾン飽和洗浄液調製器 | 53. オゾン発散器 | |

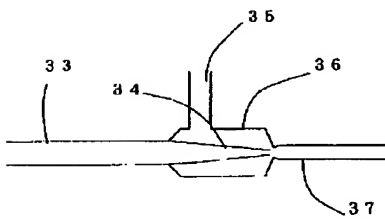
【図1】



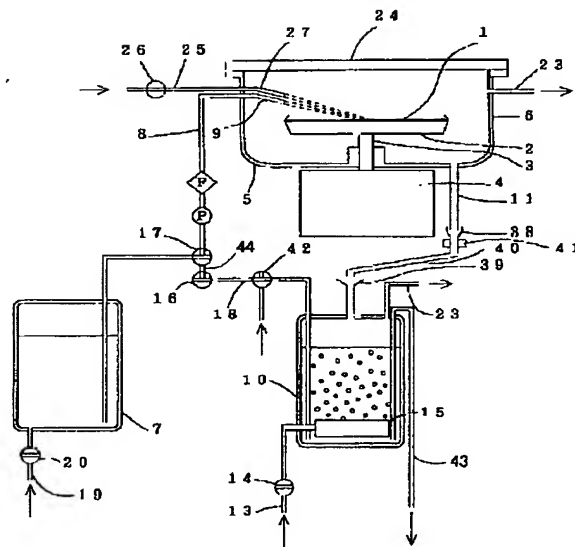
【図2】



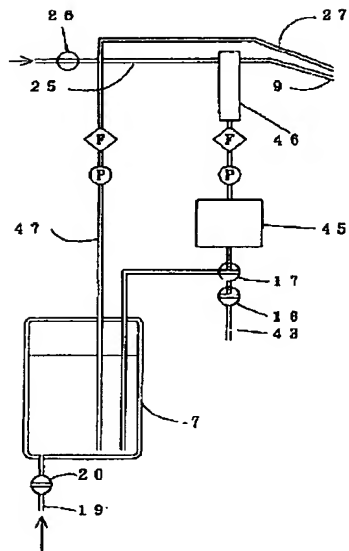
【図3】



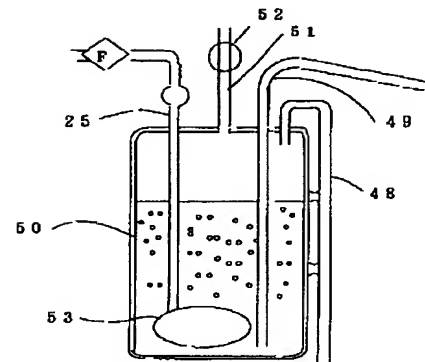
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B08B 3/02
3/08

識別記号

F I

B08B 3/02
3/08

(参考)

B
Z

(72)発明者 村岡 久志

神奈川県横浜市港北区新羽町735番地 株
式会社ピュアレックス内

Fターム(参考) 3B201 AA03 AB01 AB34 BB22 BB96
CB01 CC01 CC13 CC21 CD22